

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
22 mai 2003 (22.05.2003)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 03/041849 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ :
B01F 17/00, 3/08, B01D 17/04

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR02/03870

(22) Date de dépôt international :
12 novembre 2002 (12.11.2002)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
01/14816 16 novembre 2001 (16.11.2001) FR

(81) États désignés (*national*) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (*régional*) : brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Déposant (*pour tous les États désignés sauf US*) : INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE [FR/FR]; 1 & 4, avenue de Bois Préau, F-92852 Rueil Malmaison Cedex (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (*pour US seulement*) : ARGILLIER, Jean-François [FR/FR]; 4, square de l'Hippodrome, F-92210 Saint-Cloud (FR). HENAUT, Isabelle [FR/FR]; 56, rue Sophie Rodrigues, F-92500 Rueil Malmaison (FR).

(74) Mandataire : ELMALEH, Alfred; Institut Français du Pétrole, 1 & 4, avenue de Bois Préau, F-92852 Rueil Malmaison Cedex (FR).

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(54) Title: REVERSIBLE STABILIZED EMULSION AND METHOD FOR STABILIZING AND/OR DESTABILIZING AN EMULSION

(54) Titre : EMULSION STABILISEE REVERSIBLE ET PROCEDE DE STABILISATION ET/OU DESTABILISATION D'UNE EMULSION

(57) Abstract: The invention concerns a stable emulsion of a non-miscible fluid and an aqueous phase with specific pH. The emulsion is optimized in that it comprises an ionic surfactant and a polyampholytic polymer whereof the charge is pH-dependent. The respective amounts of surfactant and polymers are determined on the basis of the charges. It is possible to adjust by pH control the stabilization or destabilization of the emulsion. The invention also concerns a method for stabilizing and destabilizing an emulsion comprising a surfactant combined with an ampholytic polymer.

(57) Abrégé : La présente invention concerne une émulsion stable d'un fluide non miscible et d'une phase aqueuse ayant un pH déterminé. L'émulsion est optimisée en ce qu'elle comporte un tensioactif ionique et un polymère polyampholyte dont la charge dépend du pH. Les quantités respectives de tensioactif et de polymères sont déterminées en fonction des charges. En contrôlant le pH, on règle la stabilisation ou la déstabilisation de l'émulsion. L'invention concerne également un procédé de stabilisation et de déstabilisation d'une émulsion comportant un tensioactif combiné avec un polymère ampholyte.

WO 03/041849 A1

EMULSION STABILISEE REVERSIBLE ET PROCEDE DE STABILISATION ET/OU DESTABILISATION D'UNE EMULSION

5 La présente invention concerne une émulsion et un procédé de contrôle de la stabilisation ou de la déstabilisation d'une émulsion d'eau et d'huile dont le système émulsifiant est composé d'une combinaison d'au moins un tensioactif, cationique ou anionique, dont la charge ne dépend que très peu du pH et d'un polymère polyampholyte dont la charge globale dépend du pH. Le polymère

10 polyampholyte selon l'invention n'a pas de propriété émulsifiante, en tant que tel. Pour un pH déterminé de la phase aqueuse, on optimise la fonction émulsifiante en réglant les quantités respectives de polymère ampholyte et de tensioactif (ionique ou cationique en fonction du signe des charges du polymère dans ces conditions déterminées de pH) en prenant comme critère les charges respectives

15 du polymère et du tensioactif, lesdites charges étant de signes opposés. Si le polymère est anionique, le tensioactif sera cationique, et vice-versa. En modifiant le pH de l'émulsion stabilisée, on modifie alors les charges du polymère ampholyte. Cela a pour conséquence que les interactions des charges entre polymère et tensioactif sont modifiées d'une façon telle que l'on peut ainsi

20 déstabiliser l'émulsion, éventuellement jusqu'à séparation complète des phases. Ainsi, il sera possible de récupérer les deux phases et éventuellement d'envisager le recyclage des différentes phases pour une nouvelle utilisation.

Le procédé, et la composition selon l'invention, peuvent être avantageusement appliqués à toutes mise en œuvre d'émulsion stable, ou

suffisamment stable, et nécessitant une étape de déstabilisation ou de désémulsification, que ce soit dans le domaine cosmétique, pharmaceutique, alimentaire, du traitement des eaux, de l'industrie papetière, ou de l'exploitation, ou exploration, pétrolière.

5 Ainsi, l'invention concerne un procédé de contrôle de la stabilisation d'une émulsion dans lequel on effectue les étapes suivantes:

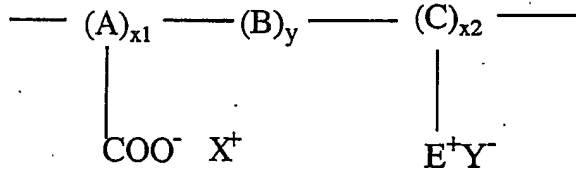
- on forme une émulsion à partir d'un fluide non miscible et d'une solution aqueuse ayant un pH déterminé,
- on ajoute à l'émulsion un tensioactif dont la charge ne dépend pas du
10 pH et un polymère polyampholyte dont la charge globale dépend du pH,
- on détermine les quantités respectives de tensioactif et de polymère ampholyte afin d'optimiser la stabilisation de l'émulsion; notamment en choisissant la quantité et le type de charge compte tenu du pH de l'émulsion, les charges du tensioactif étant opposées à celles du
15 polymère.

Selon l'invention, si l'on change le pH de l'émulsion, les combinaisons de charge du tensioactif et du polymère ampholyte sont modifiées puisque la charge du polymère ampholyte est, par définition, changée avec le changement du pH. Ainsi, l'émulsion initialement stable devient instable et il est possible de plus
20 facilement séparer les phases.

Selon l'invention, la quantité de tensioactif nécessaire pour stabiliser l'émulsion est nettement moindre lorsqu'il y a combinaison avec un polymère tel que défini ici. Cela représente un avantage certain d'avoir une émulsion stable avec des quantités faible de tensioactif, notamment inférieure à la concentration
25 micellaire critique (CMC).

Les polymères polyampholytes du procédé ou de la composition émulsifiante de la présente invention sont choisis, de préférence, dans le groupe constitué par :

a) les polymères de formule générale (I) suivante:



5

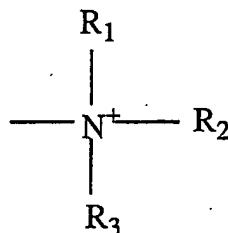
- dans laquelle A désigne un groupe résultant de la copolymérisation d'un monomère à insaturation éthylénique et portant un groupement anionique ---COO^-

- X^+ est un cation provenant de la neutralisation des groupements anioniques ---COO^- par une base minérale ou organique,

10

- B est un groupe résultant de la copolymérisation d'au moins un monomère à insaturation éthylénique hydrophile, de préférence de l'acrylamide;

- C est un groupe résultant de la copolymérisation d'un monomère à insaturation éthylénique et portant un groupement cationique E^+ tel que



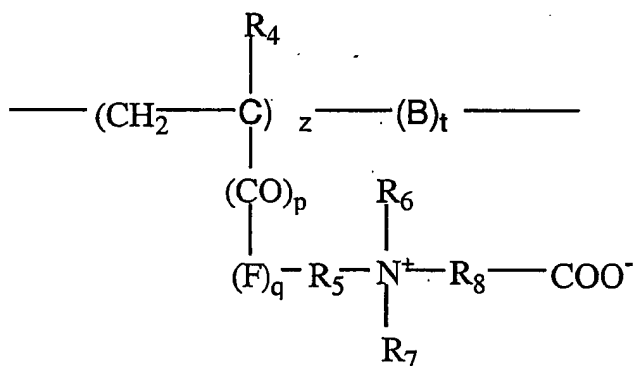
15

- dans laquelle R1, R2 et R3, identiques ou différents, sont hydrogène, un groupe alkyle en C1-C22, linéaire, ramifié ou cyclique (cycloaliphatique ou aromatique);

- Y⁻ désigne un anion résultant de la neutralisation des groupes E par un acide minéral ou organique ou de la quaternisation des groupements E;

- x1, x2 et y désignent respectivement les pourcentages en moles pour les groupes A, B et C, avec x1 supérieur ou égal à x2, et x1 + x2 + y = 1;

b) les polymères bétaïniques de formule suivantes:



10 dans laquelle:

- R4, R6 et R7, identiques ou différents, désignent un hydrogène ou un alkyle en C1-C4, linéaire ou ramifié;

- F désigne NH ou O ou forme avec le groupe R5 un cycle ou hétérocycle, aromatique ou non-aromatique en C5-C7;

15

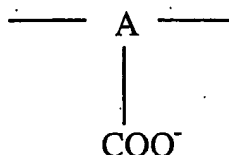
- R5 et R8 désignent, indépendamment l'un de l'autre, un groupe hydrocarbonné divalent en particulier un groupe $\text{---}(\text{CH}_2)_n\text{---}$ avec n entier allant de 1 à 4;

- R5 peut former avec R6 et R7 un hétérocycle en C5-C7;

- B est un groupe résultant de la copolymérisation d'au moins un monomère à insaturation éthylénique hydrophile, de préférence de l'acrylamide;
- z et t sont les pourcentages en moles des groupes, tels que $z + t = 1$
- p vaut 0 ou 1 et q vaut 0 ou 1.

5

Dans la formule générale (I) telle que définie ci-dessus, les monomères conduisant après copolymérisation aux motifs de structure:



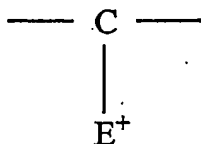
10 sont choisis parmi les sels d'acides carboxyliques linéaires, ramifiés ou cycliques (cycloaliphatiques ou aromatiques tels que les sels de l'acide crotonique, de l'acide acrylique, de l'acide métacrylique, de l'acide vinylbenzoïque; les sels diacides carboxyliques tels que les sels de l'acide maléïque, fumarique ou itaconique ainsi que leurs monoesters et monoacides;

15 - le contre ion X^+ associé à COO^- résulte en général de la neutralisation du groupe COO^- par une base minérale telle que NaOH ou KOH ou une base organique telle qu'une amine ou un aminoalcool.

Dans la formule générale (I), les monomères conduisant aux motifs de structure: ---B--- sont choisis parmi les monomères à insaturation éthylénique hydrophiles et sont choisis de telle sorte que le polymère final soit soluble dans l'eau.

20 Dans la formule générale (I), les monomères conduisant aux motifs de structure:

6



sont choisis, de préférence parmi les monomères du type acrylique, vinylique, allylique ou diallylique comportant une fonction amine tertiaire quaternisée par un halogénure d'alkyle ou un sulfate de dialkyle.

5 On peut citer par exemple:

- le diméthylaminoéthylacrylate,
- le diéthylaminoéthylacrylate,
- le diméthylaminopropylacrylate,
- le diméthylaminopropylacrylamide,
- 10 • le 2-vinylpyridine,
- la 4-vinylpyridine,
- la diméthylallylamine,

quaternisés par un halogénure d'alkyle ou un sulfate de dialkyle.

Les polyampholytes de formule (I) particulièrement préférés sont choisis
15 parmi les copolymères d'acrylate de sodium, d'acrylamide et d'acryloxyéthyltriméthylammonium.

Les poids moléculaires des polyampholytes selon l'invention peuvent varier de 5000 à 10.000.000 et sont de préférence compris entre 100.000 et 2.000.000.

Comme tensioactifs combinés avec le polymère polyampholyte, il est
20 envisageable dans la présente invention d'utiliser tous les tensioactifs anioniques classiques, tels que la fonction anionique soit:

- sulfonates:

- Alkylbenzènesulfonates,
- Paraffinesulfonates,
- 25 □ α -oléfinesulfonates,

- Les pétroleumsulfonates,
- Les lignosulfonates,
- Les dérivés sulfosucciniques,
- Polynaphtylméthanesulfonates,
- 5 □ Alkyltaurides.

- sulfates:

- Alkylsulfates,
- Alkyléthersulfates,

- phosphates:

- 10 □ Les phosphates de monoalkyles,
- Les phosphates de dialkyles

- phosphonates:

Comme tensioactifs cationiques, on peut citer:

- 15 - les sels d'ammonium quaternaire dont l'azote:

- comporte une chaîne grasse, par exemple, les dérivés d'alkyltriméthyl ou triéthyl ammonium, les dérivés d'alkyldiméthyl benzylammonium,

- comporte deux chaînes grasses,

- 20 □ fait partie d'un hétérocycle, par exemple, les dérivés du pyridinium, d'imidazolinium, de quinolinium, de pipéridinium, de morpholinium.

La présente invention sera mieux comprise et ses avantages apparaîtront plus nettement à la lecture des essais, nullement limitatifs, décrits ci-après.

25

Les essais sont fondés principalement sur la comparaison, pour des compositions différentes d'agents émulsifiants (tensioactif et polymères), de la

mesure de la stabilité des émulsions lors des essais en éprouvette de type "bottle tests" en fonction du pH. La stabilité est évaluée par la détermination de deux temps de demi-vie comme défini ci-dessous:

Les émulsions sont préparées de la manière suivante:

- 5 Dans la phase aqueuse sont introduits le tensioactif à concentration variable et le polymère hydrosoluble également à concentration variable. Le pH est alors ajusté par addition d'acide ou de soude. La mise en émulsion s'effectue à température ambiante dans un bécher de 200 ml à l'aide d'un agitateur Heildoph muni d'une hélice à 3 ailes. La vitesse de rotation est généralement fixée
- 10 à 800 tours/minute. En règle générale, le temps d'agitation est d'environ 20 minutes. L'ajout de l'huile est réalisé grâce une seringue jetable dans la solution aqueuse. Le rapport des phases eau/huile est variable. Dans les exemples suivants il est de l'ordre de 30 à 40% en volume d'huile et 70 à 60% en volume d'eau, mais ces essais ne sont pas limitatifs. Dans l'ensemble des exemples, les
- 15 émulsions obtenues sont de type huile dans eau.

Les essais en éprouvette ou "bottle tests" permettent de suivre le comportement de l'émulsion formée au cours du temps. Le volume total d'émulsion fraîchement fabriquée est introduit dans une éprouvette de 100 ml. L'émulsion est alors observée régulièrement afin de déterminer la cinétique des

20 phénomènes de séparation.

Dans notre système, les différents phénomènes observés sont:

- le crémage de l'émulsion,
- et la coalescence de l'huile.

Les volumes des fronts émulsion – eau et émulsion – huile (quand il y a

25 cassage de l'émulsion) sont donc relevés en fonction du temps afin de permettre la détermination des temps de demi-vie de l'eau ($T_{1/2 \text{ eau}}$) et de l'huile, par exemple du dodécane ($T_{1/2 \text{ dodécane}}$). Les temps de demie-vie se définissent comme étant

les temps à partir desquels on a récupéré la moitié du volume de la phase considérée. Par récupéré, on comprend phase non émulsionnée.

On peut décrire les mécanismes de déstabilisation observés de la manière
5 suivante:

A l'état initial, c'est-à-dire à $t=0$, l'émulsion est homogène, les gouttelettes d'huile sont réparties de façon homogène au sein de la phase continue.

Au cours de l'étape 1, le phénomène de crémage des gouttelettes d'huile est observé, un front eau – émulsion est donc présent, séparant deux phases
10 distinctes : la phase aqueuse au fond et la phase émulsion au dessus.

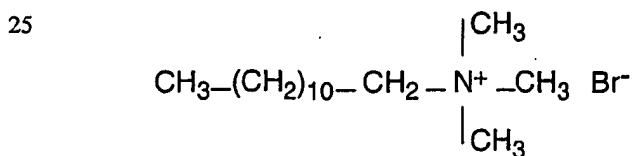
Au cours de l'étape 2, le phénomène de crémage est nettement ralenti, et on assiste à la coalescence des gouttelettes d'huile. De ce fait, une troisième phase apparaît : la phase huile. Au cours, de cette étape, la vitesse d'évolution du front eau – émulsion est largement plus rapide que la vitesse d'évolution du front
15 huile – émulsion.

A l'état final, on a abouti à la déstabilisation totale de l'émulsion. On se trouve donc dans un système composé uniquement des deux phases mises en présence : la phase supérieure constituée de l'huile et la phase inférieure constituée de l'eau.
20

Systèmes testés:

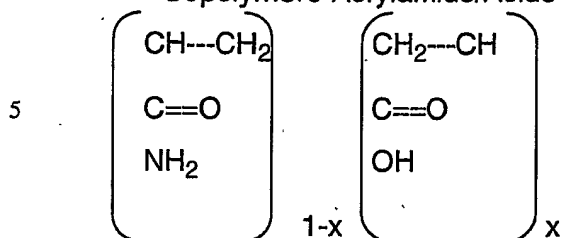
1) Tensioactifs:

- Bromure de dodécyltriméthylammonium (DoTAB): tensioactif cationique ayant la formule générale suivante:



2) Polymères:

- Copolymère Acrylamide/Acide acrylique (AM/AA) de formule générale:



Une des caractéristiques des polymères est leur viscosité à 10% en matière active dans l'eau (Vis) exprimée en centipoise.

AM/AA 90/10 $x=10\%$ et Vis=25000 cP

AM/AA 90/10 $x=10\%$ et Vis=8000 cP.

AM/AA 90/10 $x=10\%$ et Vis=3500 cP

AM/AA 80/20 $x=20\%$ et Vis=3600 cP

Dans les exemples, la phase huile est le dodécane: le dodécane utilisé a une pureté de 95% minimum et contient au moins 35% de n-dodécane. C'est une huile incolore de formule brute = $\text{C}_{12}\text{H}_{26}$ ($M = 170 \text{ g/mol}$; $T_F = -9,9^\circ\text{C}$; $T_{eb} = 215-217^\circ\text{C}$; $d_{15} = 0,75$). Les conditions expérimentales des essais sont résumés dans le tableau suivant:

Type d'émulsion	<i>Emulsion directe Dodécane dans l'eau distillée</i>
Proportions huile / eau	40 / 60
Volume préparé	100 ml
Mise en solution du tensioactif et/ou du polymère	<i>Dans l'eau distillée</i>
Température	<i>Ambiante</i>
Type d'agitation	<i>Heildoph – hélice à 3 ailes</i>
Vitesse d'agitation	800 tours/minute
Temps d'agitation	20 minutes

Essai 1: Influence du pH

Le système étudié est composé du DOTAB à la concentration égale à la CMC/10, soit 1,5 mmol/l et du polymère AM/AA 90/10 (visco=3500cP) à 1g/l.

Le tableau suivant donne les temps de demie-vie du dodécane et de l'eau en fonction du pH compte tenu du système étudié:

5

pH	T1/2 dodécane (minute)	T1/2 eau (minute)
1	2	1,3
3	2,3	1,8
5	3,2	1,6
7	16,5	2,9
9	17,0	2,9
11	17,1	2,9
13	17,1	2,9

Ces résultats mettent en évidence, en particulier lorsque l'on se réfère au temps de demi-vie du dodécane, que la stabilité vis-à-vis du phénomène de coalescence, est beaucoup plus importante à pH basique (pH>6,5) qu'à pH acide (pH<5). Ces effets sont à relier avec la charge du polymère acrylique qui évolue avec le pH. A pH basique les fonctions carboxyliques sont chargées sous forme carboxylates (leur nombre dépend du pH) et le polymère est chargé négativement; un complexe interfacial se forme entre le tensioactif et la polymère par attraction électrostatique. Ce complexe stabilise l'émulsion. A pH acide, le polymère n'est pas chargé et n'interagit pas avec le tensioactif. Or aux faibles concentrations en tensioactif utilisées (<CMC, Concentration Micellaire Critique), le tensioactif seul n'est pas capable de stabiliser l'émulsion. Cet essai montre comment avec un polymère ampholyte, on peut contrôler la stabilité de l'émulsion en contrôlant le pH.

Essai 2: Influence de la concentration en tensioactif

Le polymère est l'AM/AA (90/10, vis=3500cP) et le tensioactif est le DoTAB. Les essais ont été réalisés à deux pH: pH=8 et pH=1. A pH=1, le polymère est non chargé alors qu'à pH=8, au moins une partie des fonctions acryliques sont sous forme d'acrylates chargés négativement.

Les résultats sont les suivants:

DOTAB	Conc. (mmol/l)	T 1/2 eau (min)		T 1/2 dodécane (min)	
		pH = 7	pH = 1	pH = 7	pH = 1
Pas de tensioactif	0	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6
2,5/100 CMC	0,375	1,5	0,6	5,5	0,7
5/100 CMC	0,75	3,7	1,6	15,8	2,3
1/10 CMC	1,5	2,9	1,3	16,5	2
2/10 CMC	3	2,8	2,4	11,8	3
3/10 CMC	4,5	2,7	2,3	10,8	3,5

La présence de polymère en milieu basique entraîne une stabilisation notable de l'émulsion, en particulier pour le $T_{1/2}$ du dodécane. Par contre en milieu acide l'addition de polymère n'a pas d'effet significatif. De cette étude, il ressort aussi que le système étudié fonctionne mieux pour les concentrations en DOTAB inférieures à $2/10^{\text{ème}}$ de la CMC. La diminution de la stabilisation en milieu basique au delà de $2/10^{\text{ème}}$ de la CMC peut s'expliquer par le fait que pour ces concentrations en présence de polymère, un trouble est observé, preuve de la formation d'un complexe tensioactif – polymère en volume et non plus uniquement d'un complexe interfacial.

Essai 3: Influence de la concentration en polymère

Le polymère utilisé est l'AM/AA (90/10, viscosité=3500cP). Les résultats sont indiqués dans le tableau suivant:

AM/AA (90/10, vis=3500cP)	[DOTAB] (mmol/l)	T 1/2 eau (min)		T 1/2 dodécane (min)	
		pH = 7	pH = 1	pH = 7	pH = 1
Pas de polymère	1,5	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6
0,5 g/l	1,5	1,40	1,70	8,6	1,7
1 g/l	1,5	2,9	1,3	16,5	2

Ces essais montrent que la concentration en polymère est un paramètre ayant une influence sur la stabilité de l'émulsion. Ainsi, une augmentation de la concentration en polymère conduit à pH basique à une augmentation significative de la stabilisation. En pH acide, l'influence du polymère est très faible et l'émulsion reste instable.

Essai 4: Influence de la masse du polymère

Les polymères utilisés sont les copolymères AM/AA 90/10 de différentes masses moléculaires (caractérisés par leurs viscosité à 10%). La concentration en polymère est de 1g/l. Le pH est ajusté à 7.

Les résultats sont les suivants:

Viscosité du polymère (cP)	[DOTAB] (mmol/l)	T 1/2 eau (min)		T 1/2 dodécane (min)	
		pH = 8	pH = 1	PH = 8	pH = 1
25000	1,5	6,6	1,1	34,8	1,4
8000	1,5	4,60	2,60	15,6	2,6
2500	1,5	2,9	1,3	16,5	2

Dans ces essais on note que plus la masse du polymère est grande, meilleure est la qualité de stabilisation à pH basique pour une même concentration. En effet, ceci pourrait s'expliquer par le fait que plus la longueur de la chaîne est élevée, plus l'encombrement stérique à l'interface est élevé, ce qui

conduit par conséquent à un effet stabilisant plus grand. Notons qu'en milieu acide l'effet n'est pas significatif et l'émulsion reste instable.

Essai 5: Influence du taux de charge du polymère

- 5 Les polymères utilisés sont AM/AA 90/10 (Viscosité=3500 cP) et AM/AA 80/20 (viscosité=3600 cP) à une concentration de 1g/l. Le pH est de 7.

Tableau des résultats

Polymère	[DOTAB] (mmol/l)	T 1/2 eau (min)		T 1/2 dodécane (min)	
		pH = 8	pH = 1	pH = 8	pH = 1
Pas de polymère	1,5	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6
AM/AA 90/10	1,5	2,9	1,3	16,5	2
AM/AA 80/20	1,5	14,4	0,8	254,3	1,8

- 10 Il s'avère que le taux de charge du polymère joue un rôle important dans l'efficacité de la stabilisation des émulsions à pH basique. En effet, à masse équivalente, un polymère deux fois plus chargé permet de multiplier par 15 les temps de demie vie. Ceci peut s'expliquer par le fait que le polymère contenant plus de monomères chargés forme un complexe électrostatique plus stable avec
- 15 les molécules de tensioactif du fait du nombre plus important d'interactions électrostatiques pour une même longueur de chaîne. Par contre, en milieu acide l'effet n'est pas significatif et l'émulsion est instable.

Essai 6: Influence la force ionique

- 20 Le polymère utilisé est le AM/AA 80/20 (viscosité=3600 cP) à une concentration de 1g/l à pH 7. La concentration en DOTAB est de 1,5 mmol/l. Afin d'étudier l'effet de la force ionique sur la stabilité d'une émulsion de même formulation, il a été décidé d'ajouter du chlorure de sodium à la phase aqueuse dans une gamme de concentration étudiée comprise entre 0 et 1 mol/l.

Tableau des résultats

[NaCl] (mol/L)	T 1/2 eau (min)	T 1/2 dodécane (min)
0	14,4	254
1.10^{-4}	9,4	231
1.10^{-3}	6	156
1.10^{-2}	3,8	66
1.10^{-1}	3,2	8,9
1	1	2,7

Les résultats mettent en évidence que la présence de chlorure de sodium
 5 dans la phase continue entraîne bien une diminution de la stabilité des émulsions.
 Cette sensibilité à la force ionique était attendue en raison du rôle des interactions
 électrostatiques sur la formation du complexe interfacial.

Essai 7:

10 Le tensioactif est du DOTAB et le polymère AM/AMPS. La concentration en
 DOTAB est de 1,5 mmol/l. Les essais ont été réalisés à deux pH. Le polymère
 utilisé est l'AM/AMPS (80/20). La charge négative est apportée par les fonctions
 SO_3^- non dépendantes du pH.

15 Tableau des résultats:

PH=8	T 1/2 eau (min)	T 1/2 dodécane (min)
Sans polymère	<0,6	<0,6
AM/AMPS 80/20 (1g/l)	15,5	158,5

PH=1	T 1/2 eau (min)	T 1/2 dodécane (min)
Sans polymère	<0,6	<0,6
AM/AMPS 80/20 (1g/l)	4,4	96

Nous observons que la présence de ce polymère à pH=8 augmente très fortement la stabilité de l'émulsion. La charge ne dépendant pas du pH, on n'attend pas d'effets très forts du pH. Les résultats montrent cependant une déstabilisation quand on passe de pH=8 à pH=1 qui peut s'expliquer par l'augmentation de la force ionique du milieu par addition de HCl concentré à 5 10 mol/l (environ 0,5 ml dans 60 ml de phase aqueuse, soit une concentration en chlorure de $8 \cdot 10^{-2}$ mol/l) pour passer à pH=1. Cette concentration est suffisante pour engendrer une légère déstabilisation de l'émulsion comme décrit dans l'exemple précédent. Mais le polymère restant globalement anionique, le pH n'a 10 qu'un effet limité sur la stabilité de l'émulsion.

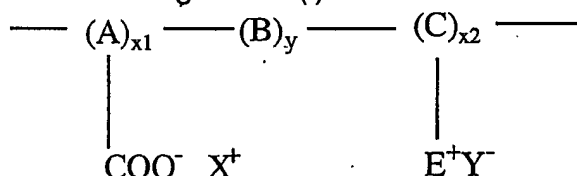
REVENDICATIONS

1) Procédé de contrôle de la stabilisation d'une émulsion réversible dans lequel on effectue les étapes suivantes:

♦ on forme une émulsion à partir d'un fluide non miscible et d'une solution aqueuse ayant un pH déterminé,

♦ on ajoute à ladite émulsion au moins un tensioactif ionique dont la charge ne dépend pratiquement pas du pH et un polymère polyampholyte dont la charge globale dépend du pH, la charge du tensioactif étant opposée à celle du polymère, choisi dans le groupe constitué par :

a) les polymères de formule générale (I) suivante:



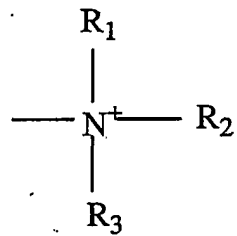
• dans laquelle A désigne un groupe résultant de la copolymérisation d'un monomère à insaturation éthylénique et portant un groupement anionique —COO—

• X⁺ est un cation provenant de la neutralisation des groupements anioniques —COO— par une base minérale ou organique;

• B est un groupe résultant de la copolymérisation d'au moins un monomère à insaturation éthylénique hydrophile, de préférence de l'acrylamide;

• C est un groupe résultant de la copolymérisation d'un monomère à insaturation éthylénique et portant un groupement cationique E⁺ tel que

18

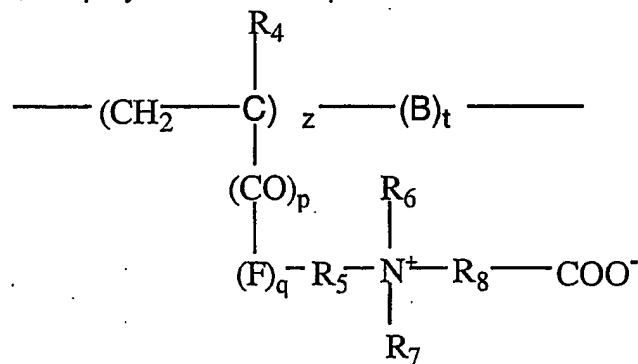


• dans laquelle R1, R2 et R3, identiques ou différents, sont hydrogène, un groupe alkyle en C1-C22, linéaire, ramifié ou cyclique (cycloaliphatique ou aromatique);

5 • Y⁻ désigne un anion résultant de la neutralisation des groupes E par un acide minéral ou organique ou de la quaternisation des groupements E;

• x1, x2 et y désignent respectivement les pourcentages en moles pour les groupes A, B et C, avec x1 supérieur ou égal à x2, et x1 + x2 + y = 1;

b) les polymères bétainiques de formule suivantes:



10

dans laquelle:

• R4, R6 et R7, identiques ou différents, désignent un hydrogène ou un alkyle en C1-C4, linéaire ou ramifié;

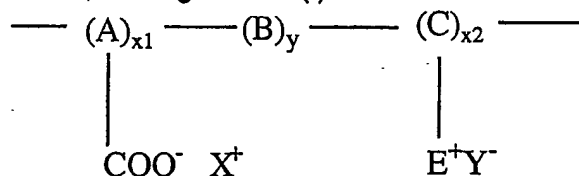
15 • F désigne NH ou O ou forme avec le groupe R5 un cycle ou hétérocycle, aromatique ou non-aromatique en C5-C7;

- R5 et R8 désignent, indépendamment l'un de l'autre, un groupe hydrocarbonné divalent en particulier un groupe $\text{---}(\text{CH}_2)_n\text{---}$ avec n entier allant de 1 à 4;
 - R5 peut former avec R6 et R7 un hétérocycle en C5-C7;
 - 5 • B est un groupe résultant de la copolymérisation d'au moins un monomère à insaturation éthylénique hydrophile, de préférence de l'acrylamide;
 - z et t sont les pourcentages en moles des groupes, tels que $z + t = 1$
 - p vaut 0 ou 1 et q vaut 0 ou 1;
- 10 ♦ on détermine les quantités respectives de tensioactif et de polymère ampholyte afin d'optimiser la stabilisation de l'émulsion,
- ♦ on modifie le ph pour déstabiliser ladite émulsion.
- 2) Procédé selon la revendication 1, dans lequel la masse moléculaire dudit
- 15 polymère polyampholyte est comprise entre 5000 et 10000000 et de préférence comprise entre 100000 et 2000000.
- 3) Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, dans lequel la quantité de polymère relativement à la quantité de tensioactif est ajustée en fonction des
- 20 charges apportées par le polymère et le tensioactif.
- 4) Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, dans lequel le polymère est AM/AA.
- 25 5) Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, dans lequel le tensioactif est le DOTAB.

6) Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel on change le pH afin de déstabiliser ladite émulsion.

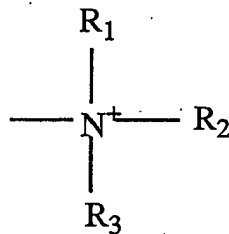
7) Emulsion stabilisée réversible constituée à partir d'un fluide non miscible
 5 et d'une solution aqueuse ayant un pH déterminé, et comportant au moins un tensioactif ionique dont la charge ne dépend pratiquement pas du pH et un polymère polyampholyte dont la charge globale dépend du pH, la charge du tensioactif étant opposée à celle du polymère, les quantités respectives de tensioactif et de polymère ampholyte étant déterminées pour stabiliser ladite
 10 émulsion audit pH, ledit polymère ampholyte étant choisi dans le groupe constitué par:

a) les polymères de formule générale (I) suivante:



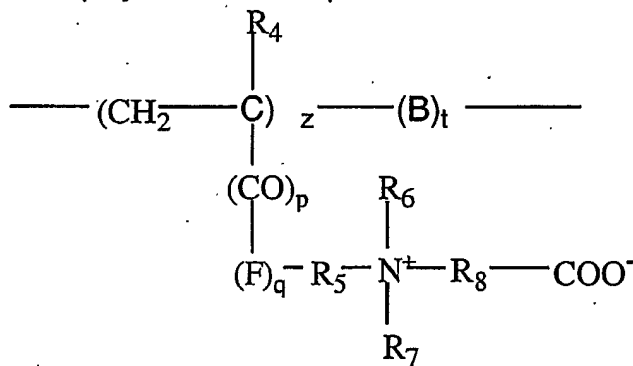
- dans laquelle A désigne un groupe résultant de la copolymérisation d'un
 15 monomère à insaturation éthylénique et portant un groupement anionique ---COO^-
- X^+ est un cation provenant de la neutralisation des groupements anioniques ---COO^- par une base minérale ou organique,
- B est un groupe résultant de la copolymérisation d'au moins un
 20 monomère à insaturation éthylénique hydrophile, de préférence de l'acrylamide;
- C est un groupe résultant de la copolymérisation d'un monomère à insaturation éthylénique et portant un groupement cationique E^+ tel que

21



- dans laquelle R1, R2 et R3, identiques ou différents, sont hydrogène, un groupe alkyle en C1-C22, linéaire, ramifié ou cyclique (cycloaliphatique ou aromatique);
- 5 • Y⁻ désigne un anion résultant de la neutralisation des groupes E par un acide minéral ou organique ou de la quaternisation des groupements E;
- x1, x2 et y désignent respectivement les pourcentages en moles pour les groupes A, B et C, avec x1 supérieur ou égal à x2, et x1 + x2 + y = 1;

c) les polymères bétaïniques de formule suivantes:



10

dans laquelle:

- R4, R6 et R7, identiques ou différents, désignent un hydrogène ou un alkyle en C1-C4, linéaire ou ramifié;
- F désigne NH ou O ou forme avec le groupe R5 un cycle ou hétérocycle,
- 15 aromatique ou non-aromatique en C5-C7;

- R5 et R8 désignent, indépendamment l'un de l'autre, un groupe hydrocarbonné divalent en particulier un groupe $\text{---}(\text{CH}_2)_n\text{---}$ avec n entier allant de 1 à 4;
 - R5 peut former avec R6 et R7 un hétérocycle en C5-C7;
- 5 • B est un groupe résultant de la copolymérisation d'au moins un monomère à insaturation éthylénique hydrophile, de préférence de l'acrylamide;
- z et t sont les pourcentages en moles des groupes, tels que $z + t = 1$
 - p vaut 0 ou 1 et q vaut 0 ou 1;
- 10 8) Emulsion selon la revendication 7, dans laquelle la concentration en tensioactif est inférieure à la concentration micellaire critique (CMC).

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 02/03870

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 B01F17/00 B01F3/08 B01D17/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B01F B01D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 107 073 A (MACIASZEK JOSEPH A) 15 August 1978 (1978-08-15) the whole document ---	1-4,7
A	US 4 022 731 A (SCHMITT JOSEPH MICHAEL) 10 May 1977 (1977-05-10) the whole document ---	7
A	EP 0 153 506 A (DOW CHEMICAL CO) 4 September 1985 (1985-09-04) page 13 ---	7
A	US 3 647 507 A (ASHCRAFT CHARLES RAY) 7 March 1972 (1972-03-07) the whole document --- -/-	1-8



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

Z document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

9 April 2003

Date of mailing of the international search report

17/04/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

de La Morinerie, B

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat Application No
PCT/FR 02/03870

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 1 013 739 A (INST FRANCAIS DU PETROL) 28 June 2000 (2000-06-28) the whole document ----	1-8
A	US 4 014 801 A (FULLINWIDER JAMES H ET AL) 29 March 1977 (1977-03-29) the whole document ----	1-8
A	US 4 411 814 A (BURKHARDT CHARLES W) 25 October 1983 (1983-10-25) the whole document ----	1-8
A	US 4 179 369 A (BRADLEY ROBERT L ET AL) 18 December 1979 (1979-12-18) the whole document ----	1-8
A	US 3 687 845 A (HART PORTER ET AL) 29 August 1972 (1972-08-29) the whole document -----	1-8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Inte 1al Application No

PCT/FR 02/03870

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4107073	A	15-08-1978	CA 1099859 A1	28-04-1981
US 4022731	A	10-05-1977	AU 509069 B2	17-04-1980
			AU 2449077 A	26-10-1978
			ZA 7605515 A	31-08-1977
EP 0153506	A	04-09-1985	US 4435528 A	06-03-1984
			EP 0153506 A1	04-09-1985
			AU 2515984 A	05-09-1985
			GB 2154897 A	18-09-1985
			JP 60190403 A	27-09-1985
US 3647507	A	07-03-1972	NONE	
EP 1013739	A	28-06-2000	FR 2787804 A1	30-06-2000
			EP 1013739 A1	28-06-2000
			US 6286601 B1	11-09-2001
US 4014801	A	29-03-1977	CA 1051745 A1	03-04-1979
US 4411814	A	25-10-1983	NONE	
US 4179369	A	18-12-1979	NONE	
US 3687845	A	29-08-1972	US 3802917 A	09-04-1974

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Den : Internationale No
PCT/FR 02/03870

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE CIB 7 B01F17/00 B01F3/08 B01D17/04		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) CIB 7 B01F B01D		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 4 107 073 A (MACIASZEK JOSEPH A) 15 août 1978 (1978-08-15) le document en entier ---	1-4,7
A	US 4 022 731 A (SCHMITT JOSEPH MICHAEL) 10 mai 1977 (1977-05-10) le document en entier ---	7
A	EP 0 153 506 A (DOW CHEMICAL CO) 4 septembre 1985 (1985-09-04) page 13 ---	7
A	US 3 647 507 A (ASHCRAFT CHARLES RAY) 7 mars 1972 (1972-03-07) le document en entier --- <div style="text-align: right;">-/--</div>	1-8
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe </div>		
<div style="display: flex;"> <div style="flex: 1;"> <p>* Catégories spéciales de documents cités:</p> <p>*A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent</p> <p>*E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date</p> <p>*L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)</p> <p>*O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens</p> <p>*P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée</p> </div> <div style="flex: 1;"> <p>*T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention</p> <p>*X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément</p> <p>*Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier</p> <p>*Z* document qui fait partie de la même famille de brevets</p> </div> </div>		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée <div style="text-align: center; font-weight: bold;">9 avril 2003</div>		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale <div style="text-align: center; font-weight: bold;">17/04/2003</div>
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé <div style="text-align: center; font-weight: bold;">de La Morinerie, B</div>

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Deri : internationale No

PCT/FR 02/03870

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 1 013 739 A (INST FRANCAIS DU PETROL) 28 juin 2000 (2000-06-28) le document en entier ----	1-8
A	US 4 014 801 A (FULLINWIDER JAMES H ET AL) 29 mars 1977 (1977-03-29) le document en entier ----	1-8
A	US 4 411 814 A (BURKHARDT CHARLES W) 25 octobre 1983 (1983-10-25) le document en entier ----	1-8
A	US 4 179 369 A (BRADLEY ROBERT L ET AL) 18 décembre 1979 (1979-12-18) le document en entier ----	1-8
A	US 3 687 845 A (HART PORTER ET AL) 29 août 1972 (1972-08-29) le document en entier -----	1-8

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Der Internationale No
PCT/FR 02/03870

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 4107073	A	15-08-1978	CA 1099859 A1	28-04-1981
US 4022731	A	10-05-1977	AU 509069 B2	17-04-1980
			AU 2449077 A	26-10-1978
			ZA 7605515 A	31-08-1977
EP 0153506	A	04-09-1985	US 4435528 A	06-03-1984
			EP 0153506 A1	04-09-1985
			AU 2515984 A	05-09-1985
			GB 2154897 A	18-09-1985
			JP 60190403 A	27-09-1985
US 3647507	A	07-03-1972	AUCUN	
EP 1013739	A	28-06-2000	FR 2787804 A1	30-06-2000
			EP 1013739 A1	28-06-2000
			US 6286601 B1	11-09-2001
US 4014801	A	29-03-1977	CA 1051745 A1	03-04-1979
US 4411814	A	25-10-1983	AUCUN	
US 4179369	A	18-12-1979	AUCUN	
US 3687845	A	29-08-1972	US 3802917 A	09-04-1974